This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PAT-NO:

JP402019470A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 02019470 A

TITLE:

METHOD FOR FORMING FUNCTIONAL DEPOSIT FILM

PUBN-DATE:

January 23, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJIOKA, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC

N/A

APPL-NO:

JP63165894

APPL-DATE:

July 5, 1988

INT-CL (IPC): C23C016/50

US-CL-CURRENT: 427/569

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable formation of deposit film having good efficiency by activating raw material gas containing H with plasma of inert gas in the method for introducing precursor to be film making material and activated seed interacting with the above in film making space.

CONSTITUTION: He of inert gas is introduced into plasma generating chamber 103 from an introducing pipe 102, and by introducing microwave into the cham ber 103 through a wave introducing tube 104, the plasma of He is generated. This plasma extends along carrying tube 105 and reaches to activation space 107. Further, SiF<SB>4</SB> is introduced into an activation chamber 109 from an introduc ing pipe 108, and by introducing the microwave into the chamber 109 through a wave introducing tube 110, the raw material gas is activated. Under this condition, while holding the inner pressure in the film making chamber 101 to the prescribed value, the film-making is continued, to deposit a-Si(H,F) film on the substrate 112. By this method, the raw material gas for the activating seed containing H can be activated in the film making space near the substrate with plasma of inert gas, which has long life and is possible to carry, and even in case the substrate has large area, the deposit film having good quality is obtd. at good efficiency.

COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

11 特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平2-19470

®Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

43公開 平成2年(1990)1月23日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

②発明の名称 機能性堆積膜の形成方法

②特 願 昭63-165894

20出 願 昭63(1988) 7月5日

@発明者 藤岡

杏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

の出 願 人

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

四代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明細 書

- 発明の名称
 機能性堆積膜の形成方法
- 2. 特許請求の範囲

基体上に機能性堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入する事によって前記基体上に機能性堆積膜を形成する方法にして、水素を含む原料ガスを不活性ガスのプラスマにより前記基体近傍の成膜空間で活性種化せしめるようにすることを特徴とする機能性堆積膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、薄膜半導体素子、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いる非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

(従来技術の説明)

従来、然CVD法のような高温プロセスを必要とせず、プラズマCVD法のように堆積膜がプラズマにさらされてダメージを受けることのない堆積膜形成方法として、特開昭61-179869%に乗中特開昭61-184817等に記載されているような方法、すなわち、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法が知られている。

こうした従来の堆積膜形成方法では、一般に、 水素を含む原料ガスを活性化して水素を含む活性 種を生成するようにするが、水素を含む活性種の 寿命は短いので、その生成を成膜空間の近くで行 う必要がある。

そして、大面積の基体表面に均一な膜を堆積し ようとする場合、従来は活性種生成のための活性 化装置を成膜空間の大きさにあわせて大型化ある いは多数化することで対応している。しかし、活 性化装置の大型化、あるいは多数化による装置全体の複雑化のために、生産装置に多大の設備投資が必要とされること、更にその操作の為の管理項目も増えて工程操作が複雑になること等の問題点がある。

(発明の目的)

本発明は、従来の機能性堆積膜形成方法における上述の問題点を解決して、効率よく所望の機能性堆積膜を形成する方法及び装置を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、水素原子を含む活性種と 成膜に寄与する前駆体とを使用し、前記活性種の 利用効率を向上せしめて、所望の機能性堆積膜を 効率よく形成する方法及び装置を提供することに ある。

本発明の更に他の目的は、大面積の機能性堆積 膜を形成するについて、水素原子を含む活性種の 生成装置を従来におけるように大型化乃至多様化 する必要のない機能性堆積膜の形成方法及び装置 を提供することにある。

に反応したりして、前駆体をより効率よく堆積膜が形成出来る状態にする役目を荷うものを云う。 従って、活性種としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、取いはその様な構成要素を含んでいなくとも 良い。

本発明での「不活性ガス」とは、He, Ne, Ar 等の希ガスをさし、1種のみで用いても、2種以上併用してもよい。

本発明では、生成される前駆体は、生産性及び取扱い易さなどの点から、その寿命が 0.1 抄以上、より好ましくは 1 秒以上、最適には 1 0 抄以上あるものが、所望に従って選択されて使用される。

本発明において、前駆体を生成させるための成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いて

(発明の構成)

本発明による機能性堆積膜の形成方法は、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入して相互反応せしめ前記基体上に堆積膜を形成する機能性堆積膜の形成方法にあって、水素を含む原料ガスを不活性ガスのプラズマにより励起せしめて活性種を生成せしめるようにすることを特徴としている。

すなわち本発明による機能性堆積膜の形成方法は、まず寿命が長く、輸送の可能な不活性ガスのプラズマを形成し、それを成膜空間の近くまで輸送し、そのプラズマによって水素原子を含む活性種の原料ガスを活性化することにより、寿命の短い水素を含む活性種を基体近傍の成膜空間の近くで生成しうるようにしたものである。

尚、本発明での「前駆体」とは、形成される堆 積膜の原料に成り得るものを云う。「活性種」と は、前記前駆体と化学的相互作用を起して例えば 前駆体にエネルギーを与えたり、前駆体と化学的

も、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない

ケイ祭とハロゲンを含む化合物としては、例えば類状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばSiuYzu・z(uは1以上の整数、Yは下、C2、Br及び!より選択される少なくとも1種の元素である。)で示される類状ハロゲン化ケイ素、SivY2v(vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。メ+y=2u又は2u+2である。)で示される類状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的な化合物としては例えばSiFa.

(SiFz)a, (SiFz)a, (SiFz)a,

SizFa, SizFa, SiHFz, SiHzFz,

SizHzFa, SizHzFa, SiC & 4, (SiC & 2)s.

SiBra, (SiBrz)a, SizC & 4, SizBra,

SiHC & 3, SiHBrz, SiH Iz, SizC & 2Fz

などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが 挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種のみで用いても 2種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばCuYzozz (uは1以上の整数、YはF. Ca, Br及び「より選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化炭素、CvYzv(vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、CuHxYy(u及びYは前述の意味を有する。×+y=2u又は2u+2である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的な化合物としては、例えばCF。.
(CF₂)₃ . (CF₃)₄ . (CF₃)₄ . C₂F₆ .
C₃F₈ . CHF₃ . CH₂F₂ . CC ℓ₄(CC ℓ₃)₅ .
CBr₄ . (CBr₂)₅ . C₂Cℓ₄ . C₂Br₅.

Ge,Fe, GeHF, GeH;Fi, Ge;H;Fi, Ge;H;Fi, Ge;H,Fi, Ge;H,Fi, GeCla, (GeCla), GeBra, GeBra, GeHCla, GeHBra, GeHCla, GeHBra, GeHI, Ge;Cla,Fa などのガス 状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。 これらゲルマニウム化合物は、1種のみで用いても2種以上を併用してもよい。

成膜用の原料ガスを複数種用いる場合には、予 め混合して活性化空間内に導入することもできる し、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独 立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に 導入することもできる。

また、活性種の原料ガスとしては、水素を含むガスが用いられる。水素を含むガスとしては、水素単体、あるいは水素とハロゲンを含む化合物(例えばHF,HC&ガス等)、これらとAr,He 等の不活性ガスを併用したものを挙げることができる。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜 中又は成膜後に不純物元素でドーピングすること CHCl., CHI, C.C.Cl.F. などのガス 状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられ

これらの炭素化合物は、1種のみで用いても2 種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば漬状又は環状水素化ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えばGeuYzerz(uは1以上の整数、YはF,C2、Br及び「より選択される少なくとも1種の元素である。)で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、GevYzv(vは3以上の整数、Yは前述の定味を有する。)で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、GeuHxYy(u及びYは前述の意味を有する。x+y=2u又は2u+2である。)でれる質状又は環状化合物などが挙げられる

具体的な化合物としては例えばGeF₄. (GeF₂)₄. (GeF₂)₄. Ce₂F₄.

が可能である。使用する不純物元素としては、P型不純物として、周期律表第Ⅲ族 Aの元素、例えばB、A&、Ga、In、T&等が好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第V族 Aの元素、例えば P、As、Sb、Bi等が好適なものとして挙げられるが、特にB、Ga、P、Sb等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的、光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化しうる化合物を選択するのが好ましい。具体的な化合物としては、PHs. PFs. PFs. PC & 2、As Hs. As Fs. As C & 2、Sb Hs. Sb Fs. Sb Hs. BFs. BC & 3、B Brs. Ba Hs. Ba H

用いても2種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、成いは水素を含むガスや、不活性ガスと混合して成膜空間内に導入しても差支えないし、 或いは成膜用の原料ガスと同様に、あらかじめ活性化して、その後成膜空間に導入することもでき

本発明において、前駆体を生成させる方法としたは、各々の条件、装置を考慮してマイクロ破放電、高周被放電、低周波放電等のの電気、水ルギー、光エネルギー等の活性化エネルギー、光エネルギーは影響を使化エネルギーが使用されるが、所選により上記励起によっても良いないの接触とはないがあることもできる。というなどは、活性化空間に供給し、活性化空間によりには、ないのないできる。

また、本発明において、不活性ガスをプラズマ

後に堆積膜のアニール処理をしたりする際にも使用される。また、加熱ヒーター114を介して加熱される基体112の加熱温度は、熱電対115によりモニタされる。

102は不活性ガスのガス導入管であり、プラスマ生成用の不活性ガスは不図示のガス供給源より、抜ガス導入管102を介してプラズマ化室103に導入される。104は、不図示のマイクロ波発生装置で発生したマイクロ波導波管である。不活性ガスはプラズマ化室103において、そこに導波管104そしてプラズマ化室103の周囲壁を介して投入されるマイクロ波エネルギーの作用でプラズマ状態となり、輸送管105を経て活性化空間107へ輸送される。

106は水素を含む活性種の原料ガスの導入 管であり、活性種の原料ガスは不図示のガス供給 源より、該ガス導入管106を介して活性化空間 107,107,…へ輸送され、そこで、上述の ようにして輸送されて来る不活性ガスのブラズマ 化させる方法としては、各々の条件、装置を考慮 してマイクロ波放電、高周波放電、低周波放電、 直流放電等の電気エネルギー、光エネルギー等の 助起エネルギーが使用される。

尚、プラズマ化装置の配置は使用する不活性が スのプラズマの伸びの程度を考慮して、プラズマ が活性種の原料ガスの活性化空間まで届くように 決める。

本発明の機能性堆積膜の形成方法を実施するについては適宜の装置を使用することができるが、 好適なものとして第1図に示す類の装置構成のも のを挙げることができる。

第1図において、101は成膜空間Aを有する成膜室であり、成膜空間Aには、基体支持台113を有し、その表面に所望の基体112が載置されている。114は加熱ヒーターであり、該加熱ヒーターは、基体支持台113内に設けられていて成膜操作時に基体を加熱できるようにされている。該加熱ヒーター114はまた、必要に応じて成膜前に基体112を加熱処理したり、成膜

と接触して活性化され活性種となり、成膜空間 A内に導入される。

活性化空間 1 0 7 . 1 0 7 . …は、輸送管開口 1 1 1 1 ' . 1 1 1 ' . …に対応して設けられているのが好ましく、接活性化空間 1 0 7 . 1 0 7 . …と輸送管開口 1 1 1 ' . …は普列に配置されても、成いは直列に配置されてもよい。しかしいずれの場合にあっても、活性細と前駆体

とが基体 1 1 2 の表面近傍の空間(成膜空間 A)で効率的に接触して基体 1 1 2 の表面への膜堆積が効率的になされるように設計することが望ましい。

117は排気管であり、不図示の排気装置に接続されている。また116は、成膜空間Aの圧力(内圧)を計測するための圧力計である。

本発明によれば、活性種、即ち水素原子を含む 活性種の利用効率は向上し、それにより前駆体の 利用効率も向上し、その結果所望の機能性堆積膜 を効率よく形成することができる。更に、大面積 の基体を使用しても、従来におけるように、水素 原子を含む活性種の生成装置を大型化乃至多様化 する必要なくして、所望の大面積の機能性堆積膜 を効率よく形成することができる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明の内容を更に詳し く説明するが、本発明はそれら実施例により限定 されるものではない。

できた.

一方、ガス導入管108からは、不図示のボンベよりSiFaを30sccmで活性化室109へ 導入し、導波管110を通して活性化室109へ 100Wのマイクロ波を導入した。このとき、活 性化室109から輸送管111にかけて発光がみ られ、活性化室109で原料ガスの活性化が行わ れて、活性化された原料ガス(前駆体)が成膜空間へ導入されたことが確認できた。

この状態で成膜室 1 0 1 の内圧を 0.2 Torrに保 ちながら 6 0 分間成膜を続け、ガラス基体 1 1 2 上に a - Si(H. F) 膜を堆積した。

上記方法で得られた腰の各部分の膜厚を測定したところ3600人の±4%以内でありほぼ均一であった。また、試料の表面の縦、横それぞれ25mm間隔に真空蒸着によって導電率測定用のA&のギャップ電極(電極間隔200μm)を8×8=64組形成し、各部分での暗導電率、光導電率(633nm.4×10¹⁵photons /cd·Sの単色光照射)及びそのバラツキを調べた。

実施例1

第1図に示した装置を用い、以下の如き操作に よってアモルファスシリコン確醇を堆積した。

まず、200 mm×200 mmコーニング社7059 ガラス基体を支持台に載置し、10⁴ Torr に波 圧した後、ヒーター114でガラス基体112を 250でに加熱した。

ガス導入管 1 0 2 を通じて、不図示のボンベ よりプラズマ化室 1 0 3 へ He を 3 0 0 sccm 導入 し、導波管 1 0 4 を通してプラズマ化室 1 0 3 へ 1 0 0 Wのマイクロ波を導入して He のプラズマ を生起した。生起したプラズマは輸送管にそって のび活性化空間 1 0 7 までとどいていた。

また、ガス導入管106からは、不図示のボンベより H。を20sccmで活性化空間107へ導入した。このとき、活性化空間107から成膜空間へのびる発光がみられ、この発光スペクトル中には H α * (656 n m)の発光が観測された。このことから活性化空間107で水素の活性化が行われて、活性種が成膜空間へ導入されたことが確認

その結果、暗導電率は1.5×10^{-1°} S/cm (300K)の±4%以内光導電率は2.0×10⁻⁶ S/cm (300K)の±6%以内の値を示し、良質の膜がほぼ均一に堆積したことが確かめられた。

(比較例1)

ガス 導入管 1 0 6 は使用せず、ガス 導入管 1 0 2 から He ガスのかわりに H = を 2 0 scca 導入した他は実施例 1 と同様にして 6 0 分間成膜を続け、ガラス基体上に a - Si(H, F) 膜を堆積した。

実施例1と同様に膜厚、暗導電率、光導電率を 調べたところ膜厚は1500~3500人、暗導 電率は1×10⁻¹°~5×10⁻¹°S/cm (300K) 光導電率は5×10⁻¹~2×10⁻¹S/cm (300K) と、堆積膜は不均一であった。

<u>実施例 2</u>

第1図に示した装置を用いて、第3図に示した 層構成を有する太陽電池を作成した。

基体112を表面を鏡面研磨した200 ma×

特開平2-19470(6)

200mmのステンレス版に変え、各ガス導入管に流すガス種及び印加マイクロ波電力をそれぞれ第1表の様に変えたほかは実施例1と同様にして、基体上にpin/pinのタンデム構造を堆積し、その上に膜厚700人の1TO透明電極をマスクを用いて第2図(2)に示すようなパターンで形成して、更に、その上にマスクを用いて第2図(2)に示すような膜厚2μmのAsの集電電極を蒸着する。分離された9つのセルに100mW/cdのAMー1を照射して開放電圧、短絡電流を測定し、その分布を調べたところ、開放電圧は±1%以内、短絡電流は±5%以内の範囲に入っており、堆積膜の均一性の高いことが確かめられた。

(比較例2)

ガス 導入 管 1 0 6 は使用 せず、ガス 導入 管 1 0 2 から不活性ガスに変えてガス 導入管 1 0 6 から導入していた水素を導入し、水素を直接活性化するようにしたほかは実施例 2 と同様にして太陽電池を作成した。

こうして得られたりつのセルの開放電圧、短

絡電浪を測定し、その分布を調べたところ、開 放電圧は±8%、短絡電流は±20%のばらつ きがあり、堆積膜は場所によって不均一であった。

実施例3

第1 図に示した装置を用いてアモルファスシリコンゲルマニウム薄膜を堆積した。

導入ガスとして導入管108からSiF。30 sccaにGeF。を1.0 sccaを混合して導入した他は実施例1と同様に、100Wのマイクロ波を加え、成膜室の内圧を0.2 Torrに保ちながら60分間成膜を続け、ガラス基体112上に aーSiGe(H.F)膜を堆積した。上記の方法で得られた膜の各部分の膜厚を測定したところ4500人の生4%以内でありほぼ均一であった。また、実施例1と同様の方法で暗導電率、光導電率は1.5次のバランキを調べた。その結果暗導電率は1.5次10~S/ca(300K)の生4%以内、光導電率は8.2×10~S/ca(300K)の生6%以内の値を示し、良質の膜がほぼ均一に堆積した

ことが確かめられた。

(比較例3)

ガス導入管 I 0 6 は使用せず、ガス導入管 I 0 2 に He の代わりに H a を 2 0 scca 導入し、水素を直接活性化するようにした他は実施例 3 と同様にして 6 0 分間で a - SiGe(II, F) 膜を堆積した。

	活性種の原料ガス			1				
			60sccm	20sccm	60scc	60sccm	20sccm	20sccm
			* *	Hz	ž	ž	.	2
	7 2	故籍力	100 W	100W	100W	100W	100 W	100W
ĸ	祖母	田加マイクロ液極力	500sсся	500scc.	500sccm	500sccm 100W	500sccm	500sccm 100W
-	к	由	Ar	Ar	Ar	æ	흪	æ
£	322	2400	0sccm 3sccm 100W	100W	0sccm 3sccm 100W	100W	100W	30sccm 3sccm 100W 5sccm
	前駆体の原料ガスと	印加マイクロ設電力	30sccm 3sccm m)	30sccm 1sccm 100W	30scm 3sccm	30sccm 3sccm 100W	30scca 100W	30sccm 3sccm 5sccm
	前額体	中加口	Sirf. 3 PH3/Re (1000ppm)	Sizf.	SizFa BFa/He (11)	Sirf. 3 PH3/He (1000ppm)	SirFa	Sizf. Czf. BF ₃ /He (1%)
	材料と個屋		n型 数結晶Si 200 A	i 型 非晶質SiGe 3000 A	p 型 微結晶 100 A	n 型 做結晶Si 100 A	i 型 非晶質Si 1500 A	p 型 非国策SiC 100 A
	型		第1層	第2周	第3層	第4周	第5届	数9级

特開平2-19470(フ)

(発明の効果)

本発明の堆積膜形成方法によれば、基体が大面積の場合にも、原料ガスを活性化して水素を含む活性種を生成する活性化装置を大型化あるいは多数化することなく、良質で均一な堆積膜を形成することができ、堆積膜形成装置の簡素化をすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の堆積膜形成方法を実現する 堆積膜形成装置の一例を示す模式的概略図である。

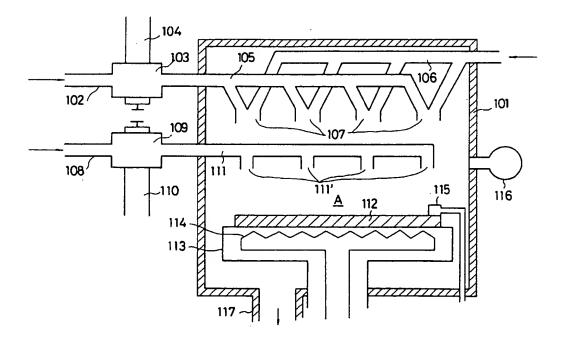
第2図(1)は、本発明を用いて製造される太陽電池上の透明電極のパターン図であり、第2図(2)は 該透明電極上の集電電極のパターン図である。

第3図は、本発明を用いて製造される太陽電池 の断面の模式的概略図である。

図において、101…成膜室、102,106. 108…ガス導入管、103…プラズマ化室、 104,110…導波管、105,111…輸送 管、107…活性化空間、109…活性化室、 112,301…基体、113…基体支持台、 1 1 4 …加熱ヒーター、1 1 5 …熱電対、1 1 6 …圧力計、1 1 7 …排気管、2 0 1 … 1 T O のない部分、2 0 2 … 1 T O のついた部分、2 0 3 . 3 0 9 …集電電極、3 0 2 . 3 0 5 … n 層、3 0 3 . 3 0 6 … i 層、3 0 4 . 3 0 7 … p 層、3 0 8 … 1 T O 。

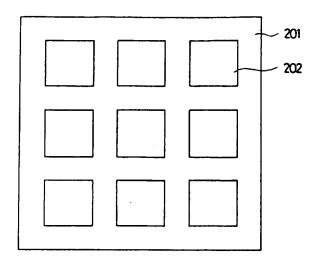
特 許 出 願 人 キヤノン株式会社 代理人 弁理士 荻 上 豊 規

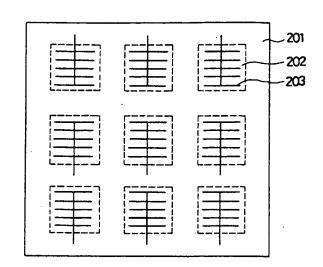
第 1 図



第 2 図(1)

第 2 図(2)





第 3 図

